

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **2003-213145**(43)Date of publication of application : **30.07.2003**

(51)Int.Cl.

C08L101/00
C08G 59/62
C08K 3/00
C08L 61/34
C08L 63/00
H01L 23/29
H01L 23/31(21)Application number : **2002-018590**(71)Applicant : **NIPPON SHOKUBAI CO LTD**(22)Date of filing : **28.01.2002**(72)Inventor : **SUGIOKA TAKAHISA****(54) FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION AND EPOXY RESIN COMPOSITION****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a flame-retardant resin composition and an epoxy resin composition which not only can eliminate influences on the environment and the human body but also can exhibit excellent fundamental performances such as mechanical properties, heat resistance, and the like, and further can give a cured product excellent in flame-retardancy, and therefore are suitably employable for various applications requiring flame retardancy, and the like.

SOLUTION: The flame-retardant resin composition comprises, as essential ingredients, a thermoplastic resin (A), a polyhydric phenol (B) and a crosslinking agent (C) for the polyhydric phenol. The epoxy resin composition comprises, as essential ingredients, an epoxy resin (E), a polyhydric phenol (F) and a thermoplastic resin (G).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-213145 ✓
(P2003-213145A)

(43)公開日 平成15年7月30日(2003.7.30)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 J 0 0 2
C 0 8 G 59/62		C 0 8 G 59/62	4 J 0 3 6
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	4 M 1 0 9
C 0 8 L 61/34		C 0 8 L 61/34	
63/00		63/00	A
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 16 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2002-18590(P2002-18590)

(22)出願日 平成14年1月28日(2002.1.28)

(71)出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72)発明者 杉岡 卓央

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒内

(74)代理人 100086586

弁理士 安富 康男 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 難燃性樹脂組成物及びエポキシ樹脂組成物

(57)【要約】

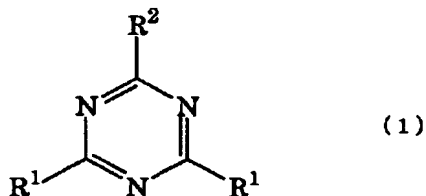
【課題】 環境や人体への影響を解消することができる上に、機械物性や耐熱性等の基本性能に優れ、しかも難燃性に優れた硬化物を与えることができるため、難燃性等が要求される各種の用途に好適に適用することができる難燃性樹脂組成物及びエポキシ樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 熱可塑性樹脂(A)と、多価フェノール(B)と、多価フェノール用架橋剤(C)とを必須成分とする難燃性樹脂組成物、及び、エポキシ樹脂(E)と、多価フェノール(F)と、熱可塑性樹脂(G)とを必須成分とするエポキシ樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱可塑性樹脂 (A) と、フェノール類、下記一般式 (1)；

【化 1】



(式中、R¹は、同一若しくは異なって、アミノ基、メチロールアミノ基又はジメチロールアミノ基を表す。R²は、炭素数 1～12 の炭化水素基を表す。) で表される化合物及び下記一般式 (2)；

【化 2】



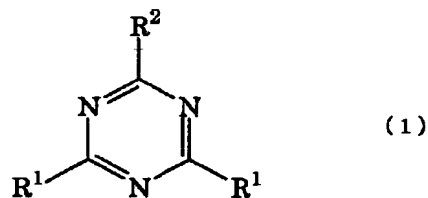
(式中、R³は、フェニレン基、アルキル置換フェニレン基、ナフタレン基、アルキル置換ナフタレン基、ピフェニル基又はアルキル置換ピフェニル基を表す。R⁴は、同一若しくは異なって、ヒドロキシル基、炭素数 1～4 のアルキルエーテル基又は炭素数 1～4 のアルキルエステル基を表す。) で表される化合物を必須成分とする反応原料を反応させてなる多価フェノール (B) と、多価フェノール用架橋剤 (C) とを必須成分とすることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項 2】 前記熱可塑性樹脂 (A) は、芳香族系熱可塑性樹脂であることを特徴とする請求項 1 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 3】 更に、典型元素酸化物 (D) を含んでなることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 4】 エポキシ樹脂 (E) と、フェノール類、下記一般式 (1)；

【化 3】



(式中、R¹は、同一若しくは異なって、アミノ基、メチロールアミノ基又はジメチロールアミノ基を表す。R²は、炭素数 1～12 の炭化水素基を表す。) で表される化合物及び下記一般式 (2)；

【化 4】



(式中、R³は、フェニレン基、アルキル置換フェニレン基、ナフタレン基、アルキル置換ナフタレン基、ピフ

エニル基又はアルキル置換ピフェニル基を表す。R

⁴は、同一若しくは異なって、ヒドロキシル基、炭素数 1～4 のアルキルエーテル基又は炭素数 1～4 のアルキルエステル基を表す。) で表される化合物を必須成分とする反応原料を反応させてなる多価フェノール (F) と、熱可塑性樹脂 (G) とを必須成分とすることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【請求項 5】 前記熱可塑性樹脂 (G) は、芳香族系熱可塑性樹脂であることを特徴とする請求項 4 記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 6】 更に、典型元素酸化物 (H) を含んでなることを特徴とする請求項 4 又は 5 記載のエポキシ樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、難燃性樹脂組成物及びエポキシ樹脂組成物に関する。詳しくは、多価フェノールを必須として含む難燃性樹脂組成物及びエポキシ樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 家庭電化製品、オフィスオートメーション機器 (以下、家電・OA 製品と略す)、プリント配線基板等の複合材や半導体封止材、車のエンジンカバーや内装材料においては、漏電等による火災の防止の為に高い難燃性が要求されている。中でも、電気・電子機器、通信機器、計算機器等に広く用いられているプリント配線板については、配線の高密度化、高多層化により、高集積化が進展し、これにともなって、配線用積層板の耐熱性の向上への要求が強まっており、また、ブロードバンド化に対応するため、より優れた電気特性を有する材料が要求されている。

【0003】 これらの難燃性が要求される用途においては、難燃性を付与するためにハロゲン系難燃剤やアンチモン系難燃剤が多量に添加されている。しかしながら、ハロゲン系化合物の中には燃焼時に有害なハロゲン系ガスを発生するものがあり、廃棄物の焼却処理時、更には熱回収によるサーマルリサイクルを行った際の環境負荷や人体への影響の高さが課題となっており、ハロゲンフリーを克服できる難燃化技術が求められている。またアンチモン化合物も慢性毒性を有することへの懸念がある。

【0004】 そこで近年、主として赤リンやリン酸エステル等のリン化合物による代替が開始されている。熱可塑性樹脂組成物としての近年の開発動向に関しては、特開 2000-80253 号公報には、熱可塑性ポリエステル樹脂 (A)、及び、フェノール骨格 (b1) とトリアジン骨格 (b2) とを有する化合物 (B) を必須成分とする難燃性ポリエステル樹脂組成物について、赤リン系難燃剤 (C) を併用することにより難燃効果を向上することができることが開示されており、特開平 8-25

3557号公報には、エポキシ樹脂と硬化剤とリン含有化合物からなるエポキシ樹脂組成物において、硬化剤として、フェノール類とトリアジン環を有する化合物とアルデヒド類との混合物又は縮合物からなり、該混合物又は縮合物中に未反応アルデヒド類を含まず、かつメチロール基を実質的に含まないフェノール樹脂組成物を使用するエポキシ樹脂組成物が開示されており、特開平8-188717号公報には、熱可塑性樹脂、リン化合物及びフェノールアラルキル樹脂を必須成分とする難燃性樹脂組成物が開示されている。ところが、リン化合物は廃棄老廃物からのリン含有漏出成分による土壌や湖沼の富栄養化といった新たな懸念もある上、エンジニアリングプラスチック成形品の機械物性や耐湿性を低下させるものもある。従って、基本性能等が優れたものとなるようにこのような難燃剤を添加することなく、電子材料等の成形材料や接着剤、塗料等に要求される難燃性を満たすことができるものが切望されている。

【0005】熱硬化性樹脂組成物の近年の開発動向については、特開2000-219716号公報には、フェノール・アラルキル樹脂とトリアジン誘導体とアルデヒドを反応させるアミノ変性フェノール・アラルキル樹脂の製造法が開示されており、この製造方法により製造されたアミノ変性フェノール・アラルキル樹脂を配合することにより難燃性等に優れた成形材料等に用いる組成物とすることができるが開示されており、特開2000-351822号公報には、フェノール類(A)及びフェノール類を除く芳香族類(B)を反応して得られる多芳香族類と、ヘテロ原子として窒素を含む複素環式化合物(C)とが、アルデヒド類(D)を介して縮合したフェノール系縮合体を含む難燃性フェノール樹脂材料に関して、複素環式化合物(C)としてトリアジン類を用いることが好ましい形態であることが開示されている。しかしながら、これらの技術による樹脂組成物では、反応原料であるフェノール・アラルキル樹脂の粘度が高く、また、これにトリアジン誘導体とアルデヒドを反応させることにより更に粘度が高くなるため成形材料等に用いることができる熱硬化性樹脂組成物とするためにはトリアジン誘導体の導入量が限られてしまい、十分な難燃性を発現することができない。更に極めて剛直な架橋構造を有する硬化物となるために耐クラック性や機械物性のバランスの悪さが問題となる。優れた難燃性を発現するとともに、より優れた性能を要求される用途に適應できるように工夫する余地があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、環境や人体への影響を解消することができる上に、機械物性や耐熱性等の基本性能に優れ、しかも難燃性に優れた硬化物を与えることができる難燃性樹脂組成物及びエポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ハロゲンを実質的に含まない難燃性樹脂組成物について種々検討するうち、(1)フェノール類、(2)特定のトリアジン環構造を有する化合物、及び、(3)ヒドロキシル基、特定炭素数のアルキルエーテル基又はアルキルエステル基を両末端に有し、かつ特定の芳香環を有する化合物の3種類の化合物を必須とする反応原料を反応させてなる多価フェノールが、物性や耐熱性等の基本性能に優れたものとなるうえに、その分子内に芳香環を有することに加えて、窒素原子を有することになることに起因して難燃性が優れたものとなり、このような多価フェノールを熱可塑性樹脂やエポキシ樹脂等の難燃剤として好適に適用することができることを見いだした。このような多価フェノールは、(1)～(3)の3種類の化合物の粘度がいずれも低いものであり、これらの割合を自由に調整しやすく、例えば、(2)の化合物の割合を多くすると難燃性がより向上されたものとなる。すなわち

(1)及び(3)の化合物が有する芳香環と(2)の化合物が有する窒素原子との相乗的な作用効果を発揮させることができるものであり、また、電子材料等の成形材料や接着剤、塗料等に好適に適用することができるものである。またこのような多価フェノールにおいて、

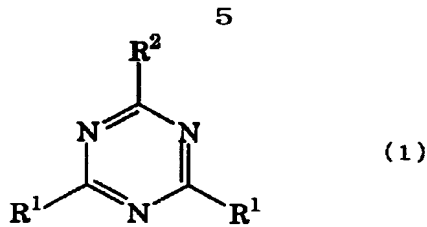
(1)の化合物と(2)の化合物との配合モル比を特定したり、窒素原子含有率を特定したりすることにより、より確実に作用効果を発揮することができることも見いだした。

【0008】そして、このような多価フェノールと、熱可塑性樹脂及び多価フェノール用架橋剤とを必須成分とする樹脂組成物が、ハロゲンフリーでも実用可能な難燃性を示し、かつ機械物性、成形性、熱的特性に優れた硬化物を形成することができる難燃性樹脂組成物となることを見いだした。また、エポキシ樹脂組成物においてエポキシ樹脂、多価フェノール及び熱可塑性樹脂を必須とすると、ハロゲンフリーでも難燃性が高いうえ相溶性が高く、また、エラストマー成分を全く用いることなく強靱化され、かつ耐熱性、機械物性、電気特性に優れた硬化物を形成することができる樹脂組成物となることを見いだした。また、これらの難燃性樹脂組成物やエポキシ樹脂組成物において、熱可塑性樹脂が芳香族系熱可塑性樹脂であると、より優れた難燃性を発揮することができること、更に、典型元素酸化物を含むと難燃性がより向上することを見だし、これらの樹脂組成物を難燃性等が要求される各種の用途に好適に適用することができることに想到し、本発明に到達したものである。

【0009】すなわち本発明は、熱可塑性樹脂(A)と、フェノール類、下記一般式(1)；

【0010】

【化5】



【0011】(式中、 R^1 は、同一若しくは異なって、アミノ基、メチロールアミノ基又はジメチロールアミノ基を表す。 R^2 は、炭素数1~12の炭化水素基を表す。)で表される化合物及び下記一般式(2)；

【0012】

【化6】



【0013】(式中、 R^3 は、フェニレン基、アルキル置換フェニレン基、ナフタレン基、アルキル置換ナフタレン基、ビフェニル基又はアルキル置換ビフェニル基を表す。 R^4 は、同一若しくは異なって、ヒドロキシル基、炭素数1~4のアルキルエーテル基又は炭素数1~4のアルキルエステル基を表す。)で表される化合物を必須成分とする反応原料を反応させてなる多価フェノール(B)と、多価フェノール用架橋剤(C)とを必須成分とする難燃性樹脂組成物である。以下に、本発明を詳述する。

【0014】本発明の難燃性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂(A)と、多価フェノール(B)と、多価フェノール用架橋剤(C)とを必須成分とする。これらはそれぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。難燃性樹脂組成物における必須成分の配合割合としては、難燃性樹脂組成物に要求される性能や用途等により適宜設定すればよいが、例えば、難燃性樹脂組成物100質量%に対する必須成分の合計質量が15質量%以上となるようにすることが好ましい。より好ましくは、30質量%以上である。

【0015】上記熱可塑性樹脂(A)としては成形用として利用される種々の樹脂を用いることができ、例えば、オレフィン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンオキシド系樹脂、ビニル系樹脂等や、ポリアセタール樹脂、脂肪族ポリケトン系樹脂(ケトン樹脂)；ポリフェニレンスルフィド系樹脂(例えば、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドケトン、ポリビフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドスルホン等)；ポリスルホン

(例えば、熱可塑性ポリスルホン、ポリ(エーテルスルホン)、ポリ(4,4'-ビスフェノールエーテルスルホン等)；ポリエーテルケトン；ポリ(エーテルエーテルケトン)；ポリエーテルイミド；熱可塑性ポリウレタン系樹脂(例えば、トリレンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物と、上記グリコール及び/又は上記

6

ジアミンとの反応により得られる重合体、ポリテトラメチレングリコール等のセグメントを有していてもよいポリウレタンエラストマー等)；熱可塑性ポリイミド；ポリオキシベンジレン；熱可塑性エラストマー等が挙げられる。また、本発明における熱可塑性樹脂(A)の好ましい形態としては、芳香族系熱可塑性樹脂であり、難燃性樹脂組成物の難燃性や電気特性がより向上することになる。芳香族系熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリフェニレンエーテル、芳香族ポリエステル、芳香族ポリアミド、芳香族ポリカーボネート、ポリフェニレンスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリアリレート、及びこれらの共縮合型ポリマー等が好適である。

【0016】本発明の難燃性樹脂組成物においては、多価フェノール(B)に対する熱可塑性樹脂(A)の配合質量比が、5/95以上となるようにすることが好ましく、また、95/5以下となるようにすることが好ましい。多価フェノール(B)に対する熱可塑性樹脂(A)の配合質量比が5/95未満であると、難燃性樹脂組成物から形成される成形品の機械物性等が低下するおそれがあり、95/5を超えると、難燃性が不十分となるおそれがある。より好ましくは10/90以上であり、また、90/10以下である。

【0017】上記多価フェノール用架橋剤(C)としては、多価フェノール(B)を架橋することができる官能基を2個以上有する化合物や重合体であればよく、例えば、エポキシ樹脂、ヘキサメチレンテトラミン等が挙げられる。これらの中でも、エポキシ樹脂が好適であり、骨格中に芳香族環を有するエポキシ樹脂がより好ましい。例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0018】本発明の難燃性樹脂組成物においては、多価フェノール(B)に対する多価フェノール用架橋剤(C)の配合質量比が、5/100以上となるようにすることが好ましく、また、150/100以下となるようにすることが好ましい。多価フェノール(B)に対する多価フェノール用架橋剤(C)の配合質量比が5/100未満であると、難燃性樹脂組成物から形成される成形品の機械物性等が低下するおそれがあり、150/100を超えると、難燃性が不十分となるおそれがある。より好ましくは15/100以上であり、また、120/100以下である。

【0019】上記多価フェノール(B)は、フェノール類と、上記一般式(1)で表される化合物と、上記一般式(2)で表される化合物とを必須成分とする反応原料を反応させてなる。上記多価フェノールを製造するために用いる反応原料とは、生成物である多価フェノールを構成することになるフェノール類と、上記一般式(1)

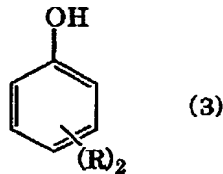
7

で表される化合物と、上記一般式(2)で表される化合物とを必須成分とし、必要により用いられる他の化合物を含み、また、反応を行うために必要により用いられる溶剤等を含む混合物を意味する。本発明における多価フェノールは、フェノール類と上記一般式(1)で表される化合物と上記一般式(2)で表される化合物とを必須の反応原料として製造されることにより、塩素原子を有する化合物を原料として製造される多価フェノールとは異なり、反応生成物中に塩化水素等の塩素系化合物を有することなく製造することが可能となる。なお、フェノール類と上記一般式(1)で表される化合物と上記一般式(2)で表される化合物はそれぞれ1種を用いてもよく、2種以上を併用してもよい。本明細書中、「多価フェノール」とは、このような反応原料を用いて製造される、水酸基をもつ芳香環を複数個有する重合体を意味し、「フェノール類」とは、多価フェノールを製造するために用いる原料の1つである水酸基をもつ芳香環を有する化合物を意味する。

【0020】上記フェノール類としては、芳香族環に1個又は2個以上の水酸基が結合し、かつ、1個又は2個以上の水酸基以外の置換基が結合した化合物であれば特に限定されず、例えば、水酸基を1個有するフェノール類としては、下記一般式(3)；

【0021】

【化7】



【0022】(式中、Rは、同一若しくは異なって、水素原子又は炭素数1～9の炭化水素基を表し、いずれか一方又は両方が炭素数1～9の炭化水素基を表すことになる。)で表される化合物を用いることが好適であり、また、水酸基を2個以上有するフェノール類や多環型フェノール類を用いてもよい。一般式(3)で表される化合物としては、例えば、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、o-エチルフェノール、p-エチルフェノール、混合クレゾール、p-n-40 プロピルフェノール、o-イソプロピルフェノール、p-イソプロピルフェノール、混合イソプロピルフェノール、o-sec-ブチルフェノール、m-tert-ブチルフェノール、p-tert-ブチルフェノール、ペンチルフェノール、p-オクチルフェノール、p-ノニルフェノール、2,3-ジメチルフェノール、2,4-ジメチルフェノール、2,6-ジメチルフェノール、3,4-ジメチルフェノール、2,4-ジ-sec-ブチルフェノール、3,5-ジメチルフェノール、2,6-ジ-sec-ブチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチルフェ

8

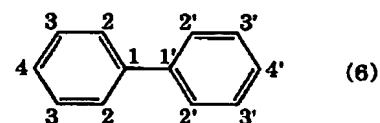
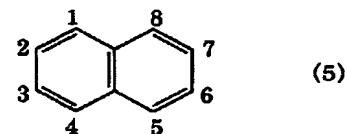
ノール、3-メチル-4-イソプロピルフェノール、3-メチル-5-イソプロピルフェノール、3-メチル-6-イソプロピルフェノール、2-tert-ブチル-4-メチルフェノール、3-メチル-6-tert-ブチルフェノール、2-tert-ブチル-4-エチルフェノール等が挙げられる。また、水酸基を2個以上有するフェノール類としては、例えば、カテコール、レゾルシン、ピフェノール、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールF等が挙げられ、多環型フェノール類としては、例えば、α-ナフトール、β-ナフトール等が挙げられる。

【0023】本発明における上記一般式(1)で表される化合物において、R²における炭素数1～12の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、アリル基、フェニル基等が挙げられる。上記一般式(1)で表される化合物としては、例えば、メラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン等のベンゾグアナミン誘導体等が挙げられる。

【0024】本発明における上記一般式(2)で表される化合物において、上記R³におけるフェニレン基、ナフタレン基及びビフェニル基は、下記化学構造式(4)～(6)で表される。また、R⁴-CH₂-で表される置換基2つが結合する位置は、フェニレン基では、オルト(ortho)位、メタ(meta)位又はパラ(para)位となり、下記化学構造式のように炭素原子に番号を付すと、ナフタレン基では、1,3-,1,4-,1,5-,1,6-,1,7-,1,8-,2,4-,2,5-,2,6-,2,7-又は2,8-の位置となり、ビフェニル基では、2,2'-,2,3'-,2,4'-,3,3'-,3,4'-又は4,4'-の位置となる。これらのフェニレン基、ナフタレン基及びビフェニル基は、アルキル置換された基であってもよく、その場合、炭素数1～9のアルキル基で置換された基であることが好ましい。

【0025】

【化8】



【0026】上記R⁴における炭素数1～4のアルキル

エーテル基及び炭素数1～4のアルキルエステル基を構成する炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ビニル基、アリル基等が挙げられ、このような炭化水素基を有する置換基 (R^4-CH_2-) としては、それぞれメトキシメチル基 (methoxymethyl)、エトキシメチル基 (ethoxymethyl)、プロポキシメチル基 (propoxymethyl)、ブトキシメチル基 (butoxymethyl)、ペントキシメチル基 (pentoxymethyl)、ビニロキシメチル基 (vinyl oxymethyl) 等のアルキルエーテル基; アセチロキシメチル基 (acetyl oxymethyl)、プロパノイロキシメチル基 (propanoyl oxy methyl)、ブタノイロキシメチル基 (butanoyl oxymethyl)、ペンタノイロキシメチル基 (pentanoyl oxymethyl)、(メタ) アクリロイロキシメチル基 (meth) acryloyl oxymethyl)、(メタ) アリロイロキシメチル基 (meth) allyloyl oxymethyl) 等のアルキルエステル基等が挙げられ、より好適にはアルキルエステル基が用いられる。

【0027】上記一般式(2)で表される化合物としては、例えば、*o*-ジアセチロキシメチルベンゼン、*m*-ジアセチロキシメチルベンゼン、*p*-ジアセチロキシメチルベンゼン、*o*-ジプロパノイロキシメチルベンゼン、*m*-ジプロパノイロキシメチルベンゼン、*p*-ジプロパノイロキシメチルベンゼン、*o*-ジブタノイロキシメチルベンゼン、*m*-ジブタノイロキシメチルベンゼン、*p*-ジブタノイロキシメチルベンゼン、*o*-ジペンタノイロキシメチルベンゼン、*m*-ジペンタノイロキシメチルベンゼン、*p*-ジペンタノイロキシメチルベンゼン、*o*-ジ(メタ)アクリロイロキシメチルベンゼン、*m*-ジ(メタ)アクリロイロキシメチルベンゼン、*p*-ジ(メタ)アクリロイロキシメチルベンゼン、*o*-ジ(メタ)アリロイロキシメチルベンゼン、*m*-ジ(メタ)アリロイロキシメチルベンゼン、*p*-ジ(メタ)アリロイロキシメチルベンゼン、1, 3-ジアセチロキシメチルナフタレン、1, 4-ジアセチロキシメチルナフタレン、1, 5-ジアセチロキシメチルナフタレン、1, 6-ジアセチロキシメチルナフタレン、1, 7-ジアセチロキシメチルナフタレン、1, 8-ジアセチロキシメチルナフタレン、2, 4-ジアセチロキシメチルナフタレン、2, 5-ジアセチロキシメチルナフタレン、2, 6-ジアセチロキシメチルナフタレン、2, 7-ジアセチロキシメチルナフタレン、2, 8-ジアセチロキシメチルナフタレン、1, 3-ジプロパノイロキシメチルナフタレン、1, 4-ジプロパノイロキシメチルナフタレン、1, 5-ジプロパノイロキシメチルナフタレン、1, 6-ジプロパノイロキシメチルナフタレン、1, 7-ジプロパノイロキシメチルナフタレン、1, 8-

-ジプロバノイロキシシメチルナフタレン、2, 4-ジプロバノイロキシシメチルナフタレン、2, 5-ジプロバノイロキシシメチルナフタレン、2, 6-ジプロバノイロキシシメチルナフタレン、2, 7-ジプロバノイロキシシメチルナフタレン、2, 8-ジプロバノイロキシシメチルナフタレン。

【0028】1, 3-ジブタノイロキシメチルナフタレン、1, 4-ジブタノイロキシメチルナフタレン、1, 5-ジブタノイロキシメチルナフタレン、1, 6-ジブタノイロキシメチルナフタレン、1, 7-ジブタノイロキシメチルナフタレン、1, 8-ジブタノイロキシメチルナフタレン、2, 4-ジブタノイロキシメチルナフタレン、2, 5-ジブタノイロキシメチルナフタレン、2, 6-ジブタノイロキシメチルナフタレン、2, 7-ジブタノイロキシメチルナフタレン、2, 8-ジブタノイロキシメチルナフタレン、1, 3-ジペンタノイロキシメチルナフタレン、1, 4-ジペンタノイロキシメチルナフタレン、1, 5-ジペンタノイロキシメチルナフタレン、1, 6-ジペンタノイロキシメチルナフタレン、1, 7-ジペンタノイロキシメチルナフタレン、1, 8-ジペンタノイロキシメチルナフタレン、2, 4-ジペンタノイロキシメチルナフタレン、2, 5-ジペンタノイロキシメチルナフタレン、2, 6-ジペンタノイロキシメチルナフタレン、2, 7-ジペンタノイロキシメチルナフタレン、2, 8-ジペンタノイロキシメチルナフタレン、1, 3-ジ(メタ)アクリロイロキシメチルナフタレン、1, 4-ジ(メタ)アクリロイロキシメチルナフタレン、1, 5-ジ(メタ)アクリロイロキシメチルナフタレン、1, 6-ジ(メタ)アクリロイロキシメチルナフタレン、1, 7-ジ(メタ)アクリロイロキシメチルナフタレン、1, 8-ジ(メタ)アクリロイロキシメチルナフタレン、2, 4-ジ(メタ)アクリロイロキシメチルナフタレン、2, 5-ジ(メタ)アクリロイロキシメチルナフタレン、2, 6-ジ(メタ)アクリロイロキシメチルナフタレン、2, 7-ジ(メタ)アクリロイロキシメチルナフタレン、2, 8-ジ(メタ)アクリロイロキシメチルナフタレン。

【0029】1, 3-ジ(メタ)アリロイロキシメチル
ナフタレン、1, 4-ジ(メタ)アリロイロキシメチル
ナフタレン、1, 5-ジ(メタ)アリロイロキシメチル
ナフタレン、1, 6-ジ(メタ)アリロイロキシメチル
ナフタレン、1, 7-ジ(メタ)アリロイロキシメチル
ナフタレン、1, 8-ジ(メタ)アリロイロキシメチ
ルナフタレン、2, 4-ジ(メタ)アリロイロキシメチ
ルナフタレン、2, 5-ジ(メタ)アリロイロキシメチ
ルナフタレン、2, 6-ジ(メタ)アリロイロキシメチ
ルナフタレン、2, 7-ジ(メタ)アリロイロキシメチ
ルナフタレン、2, 8-ジ(メタ)アリロイロキシメチ
ルナフタレン、2, 2'-ジアセチロキシメチルビフェ
ニル、2, 3'-ジアセチロキシメチルビフェニル、

2, 4'-ジアセチロキシメチルビフェニル、3, 3'-ジアセチロキシメチルビフェニル、3, 4'-ジアセチロキシメチルビフェニル、4, 4'-ジアセチロキシメチルビフェニル、2, 2'-ジプロパノイロキシメチルビフェニル、2, 3'-ジプロパノイロキシメチルビフェニル、2, 4'-ジプロパノイロキシメチルビフェニル、3, 3'-ジプロパノイロキシメチルビフェニル、3, 4'-ジプロパノイロキシメチルビフェニル、4, 4'-ジプロパノイロキシメチルビフェニル、2, 2'-ジブタノイロキシメチルビフェニル、2, 3'-ジブタノイロキシメチルビフェニル、2, 4'-ジブタノイロキシメチルビフェニル、3, 3'-ジブタノイロキシメチルビフェニル、3, 4'-ジブタノイロキシメチルビフェニル、4, 4'-ジブタノイロキシメチルビフェニル、2, 2'-ジペンタノイロキシメチルビフェニル、2, 3'-ジペンタノイロキシメチルビフェニル、2, 4'-ジペンタノイロキシメチルビフェニル、3, 3'-ジペンタノイロキシメチルビフェニル、3, 4'-ジペンタノイロキシメチルビフェニル、4, 4'-ジペンタノイロキシメチルビフェニル、2, 2'-ジ(メタ)アクリロイロキシメチルビフェニル、2, 3'-ジ(メタ)アクリロイロキシメチルビフェニル、2, 4'-ジ(メタ)アクリロイロキシメチルビフェニル、3, 3'-ジ(メタ)アクリロイロキシメチルビフェニル、3, 4'-ジ(メタ)アクリロイロキシメチルビフェニル、4, 4'-ジ(メタ)アクリロイロキシメチルビフェニル、2, 2'-ジ(メタ)アリロイロキシメチルビフェニル、2, 3'-ジ(メタ)アリロイロキシメチルビフェニル、2, 4'-ジ(メタ)アリロイロキシメチルビフェニル、3, 3'-ジ(メタ)アリロイロキシメチルビフェニル、3, 4'-ジ(メタ)アリロイロキシメチルビフェニル、4, 4'-ジ(メタ)アリロイロキシメチルビフェニル等が挙げられるが、特に限定されるものではない。本発明において好ましく用いられる化合物はジアセチロキシメチル化合物である。

【0030】上記反応原料の反応順序としては、反応開始前にフェノール類と一般式(1)で表される化合物、及び一般式(2)で表される化合物とあらかじめ混合させておき、フェノール類と一般式(2)で表される化合物との反応が完結する前に一般式(1)で表される化合物を反応させることが好ましく、例えば、フェノール類と一般式(1)で表される化合物と一般式(2)で表される化合物とを同時に反応させるか、又は、一段階目にフェノール類と上記一般式(1)で表される化合物とを反応させた後、二段階目に更に上記一般式(2)で表される化合物を反応させることが好ましい。これにより、難燃性をより確実に向上させることができ、また、電子材料等の成形材料や接着剤、塗料等に好適に適用することができるものとなる。より好ましくは、一段階目にフェノール類と上記一般式(1)で表される化合物とを反

応させた後、二段階目に更に上記一般式(2)で表される化合物を反応させることであり、このように製造された多価フェノールは、本発明の好ましい形態の一つである。

【0031】本発明における多価フェノールを製造するときに用いる上記一般式(1)で表される化合物と上記一般式(2)で表される化合物との配合モル比としては、上記一般式(2)で表される化合物に対する上記一般式(1)で表される化合物の割合(一般式(1)で表される化合物/一般式(2)で表される化合物)が、例えば、10/90以上であることが好ましく、また、90/10以下であることが好ましい。10/90よりも上記一般式(1)で表される化合物が少ないと、電子材料等の成形材料や接着剤、塗料等において物性や耐熱性等の基本性能や難燃性が充分なものとはならないおそれがある。90/10よりも上記一般式(1)で表される化合物が多いと、物性と難燃性とが充分に両立されたものとはならないおそれがある。より好ましくは、30/70以上であり、また、70/30以下である。

【0032】本発明における多価フェノールを製造するときに用いるフェノール類と一般式(1)で表される化合物との配合モル比としては、一般式(1)で表される化合物に対するフェノール類の割合(フェノール類/一般式(1)で表される化合物)が、例えば、1/1以上であることが好ましく、また、10/1以下であることが好ましい。1/1よりもフェノール類が少ないと、多価フェノールの製造の際にゲル化するおそれがあり、10/1よりもフェノール類が多いと、多価フェノールが硬化しにくくなるおそれがある。より好ましくは、多価フェノールが高温度で高強度を発揮することが可能となることから、1.3/1以上であり、更に好ましくは、2/1以上である。また、より好ましくは、8/1以下であり、更に好ましくは、5/1以下である。

【0033】本発明における多価フェノールは、窒素原子含有率が1質量%以上であることが好ましく、また、50質量%以下であることが好ましい。1質量%未満であると、電子材料等の成形材料や接着剤、塗料等において難燃性が充分なものとはならないおそれがあり、50質量%を超えると、物性と難燃性とが充分に両立されたものとはならないおそれがある。より好ましくは、3質量%以上であり、また、30質量%以下であり、更に好ましくは、5質量%以上であり、また、20質量%以下である。なお、窒素原子含有率とは、多価フェノールを100質量%としたときの多価フェノールを構成する窒素原子の質量割合である。

【0034】本発明における多価フェノールは、上記反応原料を触媒の存在下に反応させてなるものであることが好ましい。多価フェノールの製造に用いることができる触媒としては、上記反応原料を反応させることができるものであれば特に限定されず、例えば、イオン交換樹

脂を用いることが好適である。

【0035】上記イオン交換樹脂としては特に限定されず、例えば、強酸性陽イオン交換樹脂であることが好ましい。強酸性陽イオン交換樹脂とは、カルボン酸型イオン交換樹脂よりも酸性度の強い酸性陽イオン交換樹脂を意味し、例えば、スルホン酸型イオン交換樹脂、パーフルオロアルカンスルホン酸型イオン交換樹脂等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。本発明における多価フェノールを製造するときに用いるイオン交換樹脂の使用量としては特に限定されず、例えば、フェノール類、一般式(1)で表される化合物及び一般式(2)で表される化合物とイオン交換樹脂との合計質量を100質量%とすると、0.01質量%以上とすることが好ましく、また、10質量%以下とすることが好ましい。より好ましくは、0.01質量%以上であり、更に好ましくは、1質量%以上である。また、8質量%以下であり、更に好ましくは、5質量%以下である。

【0036】上記多価フェノールは、フェノール類における芳香環と、一般式(1)で表される化合物における R^1 で表される置換基や一般式(2)で表される化合物における R^4-CH_2- (R^4 は、上記と同じ)で表される置換基とが縮合して得られることになるが、この際に多価フェノールと共に R^4H で表されるカルボン酸やアルコール、水等が副生することになる。このように副生するカルボン酸やアルコール、水は、反応中や反応後に減圧下で留去したり、溶媒との共沸等の操作を行ったりすることにより煩雑な工程を必要とすることなく反応生成物から容易に取り除くことが可能であり、反応生成物から副生するカルボン酸等を取り除くことにより製造されてなる多価フェノールは、本発明の好ましい実施形態の一つである。なお、反応生成物とは、上記のように反応させることにより得られるものすべてを含む混合物を意味し、例えば、多価フェノールや副生するカルボン酸やアルコール、水の他に、必要に応じて用いられる触媒や後述する溶媒等を含むことになる。

【0037】上記多価フェノールの製造における反応において、反応条件としては特に限定されず、例えば、反応温度としては、副生するカルボン酸等が揮発して留去される温度とすることが好ましく、例えば、100～240℃とすることが好ましい。より好ましくは、110～180℃であり、更に好ましくは、130～160℃である。このように、本発明における多価フェノールの製造では、 R^4H で表されるカルボン酸等が副生することになるが、反応生成物から容易に取り除くことが可能である。また、使用する原料、触媒の種類や量、反応温度等に依存するが、反応時間としては、フェノール類と一般式(1)で表される化合物と一般式(2)で表される化合物との反応が実質的に完結するまで、すなわちカルボン酸やアルコール、水が生じなくなるまでとするこ

とが好ましく、例えば、30分～24時間とすることが好ましい。より好ましくは、1～12時間である。

【0038】上記多価フェノールの製造における反応方法としては、例えば、無溶媒で反応を行うこともできるが、溶媒を用いて反応を行ってもよい。この場合、使用する溶媒としては、フェノール類と一般式(1)で表される化合物と一般式(2)で表される化合物との反応に不活性な有機溶媒を用いることが好ましく、例えば、トルエン、キシレン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼン等を用いることができる。溶媒を用いることにより、原料を溶媒中に溶解させて均質化することができると共に、後述するように、反応生成物からイオン交換樹脂等を濾過により取り除くことが容易となる。

【0039】上記多価フェノールの製造において、反応生成物からカルボン酸や溶媒を取り除く場合、例えば、0.1～10kPaの減圧下、上記温度で蒸留することにより留去させることが好適である。このとき、未反応のフェノール類も留去されることもあるため、反応が実質的に完結した後に行うことが好ましい。

【0040】上記多価フェノールは、その製造において上記イオン交換樹脂を用いる場合には、上記反応生成物から上記イオン交換樹脂を濾過により回収して製造されてなるものであることが好ましい。多価フェノールの製造においては、触媒としてイオン交換樹脂を用いることが好ましいが、イオン交換樹脂は固体触媒であるため、反応生成物を濾過することにより容易に反応生成物から取り除くことができる。すなわちイオン交換樹脂は一般に微細な3次元架橋構造を有する10～100メッシュの粒状の共重合体で溶媒には不溶であるため、粒径より細かい孔径のフィルターを用いた濾過工程を経ることにより容易に回収できる。このように、多価フェノールの製造においてイオン交換樹脂を用いる場合では、水洗工程や真空乾燥工程等の工業的に煩雑な工程を行うことなく反応生成物から触媒を取り除くことができる。また、イオン交換樹脂は溶媒の極性によらず、あらゆる溶液中のイオンを回収でき、反応系内に溶出した種々のイオン成分を選択的に除去できる。従って、反応生成物から触媒であるイオン交換樹脂を取り除いて不純物を含まない多価フェノールを製造することができる。更に、触媒であるイオン交換樹脂は再生可能であるため、反応後に触媒を回収して再生することにより製造に複数回利用することができることになる。従って、使用回収後に再生して複数回製造に用いることも可能である。

【0041】上記多価フェノールにおいてはまた、原料として用いる上記一般式(2)で表される化合物が、酸素、並びに、パラジウムと、金超微粒子と、周期表IIA族、IIIA族、VIA族、IIB族、VB族、VIII族、及び、アルカリ金属からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素とを含有する酸化反応用触媒の存在下でベンジル化合物及びカルボン酸の酸化反応により製造される化

合物であることが好ましい。これにより、一般式(2)で表される化合物を工業的に、効率的にかつ安価に製造することが可能となり、多価フェノールの製造における工程についてもより工業的に効率的な工程とすることができる。上記酸化反応用触媒の調製方法や、上記酸化反応の反応方法としては特に限定されず、例えば、特開 2000-70718 号公報に記載の方法と同様に行うことができる。また、酸化反応用触媒成分は担体に担持されていることが好ましい。これにより触媒成分である金属成分が反応生成物中に溶出することを抑制することができ、不純物の含有量を抑制した化合物を多価フェノールの製造に供することができる。

【0042】上記ベンジル化合物としては、より具体的には、例えば、トルエン、エチルベンゼン、*n*-プロピルベンゼン、イソプロピルベンゼン、*n*-ブチルベンゼン、*sec*-ブチルベンゼン、トリメチルベンゼン等の、アルキルベンゼン；キシレン、エチルトルエン、*n*-プロピルトルエン、イソプロピルトルエン、*n*-ブチルトルエン、*sec*-ブチルトルエン等の、*o*-, *m*-, *p*-ジアルキルベンゼン；4-, 4'-ジメチルビフェニル等のアリール置換アルキルベンゼン；クレゾール等の、*o*-, *m*-, *p*-ヒドロキシ置換アルキルベンゼン；クロロトルエン等の、*o*-, *m*-, *p*-ハロゲン置換アルキルベンゼン；*o*-, *m*-, *p*-ニトロトルエン等のニトロ基置換アルキルベンゼン；メチルアニリン等の、*o*-, *m*-, *p*-アミノ基置換アルキルベンゼン；メチルベンズアミド等の、*o*-, *m*-, *p*-アミド基置換アルキルベンゼン；メチルアニソール等の、*o*-, *m*-, *p*-アルキルオキシ置換アルキルベンゼン；フェノキシトルエン等の、*o*-, *m*-, *p*-アリールオキシ置換アルキルベンゼン；酢酸トリル、プロピオン酸トリル、ブタン酸トリル、安息香酸トリル等の、*o*-, *m*-, *p*-カルボキシ置換アルキルベンゼン（カルボン酸トリルエステル）；メチルアセトフェノン、メチルベンゾフェノン等の、*o*-, *m*-, *p*-カルボニル置換アルキルベンゼン；メチルベンジリアセテート等の、*o*-, *m*-, *p*-カルボキシアリール置換アルキルベンゼン；等が挙げられる。上記例示のベンジル化合物のうち、アルキルベンゼン、ジアルキルベンゼン、及び、カルボキシアリール置換アルキルベンゼンがより好ましく、*o*-, *m*-, *p*-キシレン、及び、*o*-, *m*-, *p*-メチルベンジリアセテートが特に好ましい。

【0043】上記カルボン酸は、カルボキシル基をもつ化合物であり、より具体的にはカルボン酸としては、モノカルボン酸が好適であり、具体的には、例えば、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸等の脂肪族カルボン酸；安息香酸等の芳香族カルボン酸；が挙げられるが、特に限定されるものではない。上記例示のカルボン酸のうち、酢酸、及びプロピオン酸がより好ましく、酢酸が特に好ましい。

【0044】本発明の難燃性樹脂組成物は、更に、典型元素酸化物(D)を含んでなることが好ましい。これにより、難燃性がより向上することになる。典型元素酸化物としては、例えば、シリカ、酸化錫等が好適に用いられ、1種又は2種以上を用いることができる。

【0045】本発明の難燃性樹脂組成物は、上述した多価フェノール(B)を含むことにより、ハロゲン原子を有する化合物やリン化合物、アンチモン化合物を難燃剤として使用せずに優れた難燃性を発現するものであるが、通常用いられる公知の難燃剤を適宜併用することもできる。このような難燃剤としては、難燃効果を示すものであれば特に限定されず、例えば、リン含有化合物、フッ素化合物、珪素化合物、アンチモン化合物、窒素化合物、硫黄化合物、硼素化合物、熱膨張性グラファイト、典型元素酸化物(D)以外の金属酸化物、金属水酸化物、アルカリ(土類)金属塩、ポリ核置換ヒドロキシスチレン、アルコール系化合物等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、燃焼時に環境に有害なガスを発生するおそれがあることから、ハロゲン原子を含まないものを用いることが好ましい。

【0046】本発明の難燃性樹脂組成物には、必要に応じて、充填剤、繊維強化材、溶媒、顔料、着色剤、耐炎剤、消泡剤、湿潤剤、分散剤、防錆剤、静電防止剤、表面処理剤、離型剤、エラストマー、滑剤、可塑剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、耐熱安定剤、老化防止剤、ドリップ防止剤等を配合することができる。また、難燃性樹脂組成物の特性を向上させるための衝撃強度改良剤、相溶化成分等を配合することもできる。これらの配合量としては特に限定されず、用途や所望する性能等に応じて適宜設定すればよいが、これらの添加剤の全体の配合量を、熱可塑性樹脂(A)100重量部に対して、例えば、0.01重量部以上とすることが好ましく、また、50重量部以下とすることが好ましい。より好ましくは、0.1重量部以上であり、更に好ましくは、0.5重量部以上である。また、より好ましくは、30重量部以下であり、更に好ましくは、20重量部以下である。

【0047】本発明の難燃性樹脂組成物を製造する方法としては特に限定されず、必須成分である熱可塑性樹脂(A)、多価フェノール類(B)及び多価フェノール用架橋剤(C)と、必要に応じて添加される他の成分とを混合することにより行うことができる。混合方法としては、これらを均一に混合できる手段であれば特に限定されず、例えば、押出機、ヘンシェル型ミキサー、バンバリーミキサー、ニーダー、加熱ロール等の各種混合用機械による混合、混練等を適用することができる。

【0048】本発明の難燃性樹脂組成物はまた、粉粒体混合物や溶融混合物であってもよい。本発明の難燃性樹脂組成物を用いて成形品を形成する方法としては特に限

定されず、例えば、(1) 各成分を混合して、一軸又は二軸の押出機により混練し押出してペレットを調製した後、成形する方法、(2) 一旦、組成の異なるペレット(マスターバッチ)を調製し、そのペレットを所定量混合(希釈)して成形に供し、所定の組成の成形品を得る方法、(3) 成形機に各成分の1又は2以上を直接仕込む方法等を適用することができる。また、成形品に用いられる組成物の調製において、熱可塑性樹脂の粉粒体の一部又は全部と、他の成分(難燃剤等)とを混合して溶融混練すると、他の成分の分散性を向上させるのに有利である。

【0049】本発明の難燃性樹脂組成物の成形条件としては特に限定されず、例えば、成形温度を、80℃以上とすることが好ましく、また、300℃以下とすることが好ましい。より好ましくは、120℃以上であり、また、250℃以下である。

【0050】本発明の難燃性樹脂組成物は、環境や人体への影響を解消することができる上に、機械物性、成形性、熱的特性に優れ、しかも難燃性に優れた硬化物を与えることができるものであり、例えば、家電、IT機器のケーシング、車のエンジンカバーや内装材等の成形材料等として好適に用いることができる。

【0051】本発明はまた、エポキシ樹脂(E)と、フェノール類、上記一般式(1)で表される化合物及び上記一般式(2)で表される化合物を必須成分とする反応原料を反応させてなる多価フェノール(F)と、熱可塑性樹脂(G)とを必須成分とするエポキシ樹脂組成物でもある。

【0052】本発明のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂(E)と、フェノール類、上記一般式(1)で表される化合物及び上記一般式(2)で表される化合物を必須成分とする反応原料を反応させてなる多価フェノール(F)と、熱可塑性樹脂(G)とを必須成分とする。これらはそれぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。エポキシ樹脂組成物における必須成分の配合割合としては、エポキシ樹脂組成物に要求される性能や用途等により適宜設定すればよいが、例えば、エポキシ樹脂組成物100質量%に対する必須成分の合計質量が20質量%以上となるようにすることが好ましい。より好ましくは、35質量%以上である。

【0053】上記エポキシ樹脂(E)としては、少なくとも1個のエポキシ基を有する化合物であれば、特に限定されるものではなく、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等のビスフェノール類とエピハロヒドリンとの縮合反応により得られるエピビスタイプグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ナフトール、ハイドロキノン等のフェノール類とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズ

アルデヒド、サリチルアルデヒド、ジシクロペンタジエン、テルペン、クマリン、バラキシリレンジメチルエーテル、ジクロロバラキシレン等を縮合反応させて得られる多価フェノールを、更にエピハロヒドリンと縮合反応することにより得られるノボラック・アラルキルタイプグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、安息香酸とエピハロヒドリンとの縮合反応により得られるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；水添ビスフェノールやグリコール類とエピハロヒドリンとの縮合反応により得られるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；ヒンダトインやシアヌール酸とエピハロヒドリンとの縮合反応により得られる含アミングリシジルエーテル型エポキシ樹脂等が挙げられる。また、これらエポキシ樹脂と多塩基酸類及び／又はビスフェノール類との付加反応により分子中にエポキシ基を有する化合物であってもよい。

【0054】本発明のエポキシ樹脂組成物においては、多価フェノール(F)に対するエポキシ樹脂(E)の配合質量比が、30/70以上となるようにすることが好ましく、また、70/30以下となるようにすることが好ましい。多価フェノール(F)に対するエポキシ樹脂(E)の配合質量比が30/70未満であると、エポキシ樹脂組成物から形成される硬化物の機械物性等が低下するおそれがあり、70/30を超えると、難燃性が不十分となるおそれがある。より好ましくは40/60以上であり、また、60/40以下である。

【0055】本発明における多価フェノール(F)としては、上記多価フェノール(B)と同様であり、熱可塑性樹脂(G)としては、上記熱可塑性樹脂(A)と同様である。また、本発明における熱可塑性樹脂(G)の好ましい形態としては、芳香族系熱可塑性樹脂であり、エポキシ樹脂組成物の難燃性や電気特性がより向上することになる。芳香族系熱可塑性樹脂としては、上記熱可塑性樹脂(A)と同様である。

【0056】本発明のエポキシ樹脂組成物においては、多価フェノール(F)に対する熱可塑性樹脂(G)の配合質量比が、5/95以上となるようにすることが好ましく、また、95/5以下となるようにすることが好ましい。多価フェノール(F)に対する熱可塑性樹脂

(G)の配合質量比が5/95未満であると、樹脂組成物から形成される成形品の機械物性等が低下するおそれがあり、95/5を超えると、難燃性が不十分となるおそれがある。より好ましくは10/90以上であり、また、90/10以下である。

【0057】本発明のエポキシ樹脂組成物は、更に、典型元素酸化物(H)を含んでなることが好ましい。これにより、難燃性がより向上することになる。典型元素酸化物としては、上述した典型元素酸化物(D)と同様である。

【0058】本発明のエポキシ樹脂組成物はまた、硬化

反応を円滑に行わせるため、エポキシ樹脂用硬化促進剤を含むことが好ましい。エポキシ樹脂用硬化促進剤としては、通常のエポキシ樹脂に対して公知公用のものであればいずれも使用でき、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール類；ベンジルジメチルアミン；2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール；1, 4-ジアザビシクロ〔2. 2. 2.〕オクタン；1, 8-ジアザビシクロ〔5. 4. 0.〕-7-ウンデセン等の第3級アミン；トリフェニルホスフィン等のホスフィン類；テトラブチルアンモニウムブロマイド、ベンジルトリエチルアンモニウムブロマイド等の4級アンモニウム塩；テトラフェニルアンモニウムブロマイド等のホスフォニウム塩等が挙げられる。上記エポキシ樹脂用硬化促進剤の混合量は上記多価フェノールとエポキシ樹脂との総質量に対して0. 01質量%以上であることが好ましく、また、10. 00質量%以下であることが好ましい。この範囲を外れると、良好な硬化促進効果が得られないおそれがある。より好ましくは、0. 1質量%以上であり、また、5質量%以下である。

【0059】本発明のエポキシ樹脂組成物は、本発明の作用効果を奏する限り、必要に応じて公知の難燃剤等のその他の成分を含んでいてもよい。その他の成分としては、上述したと同様のもの等1種又は2種以上を用いることができる。

【0060】本発明のエポキシ樹脂組成物を製造する方法としては特に限定されず、必須成分であるエポキシ樹脂（E）、多価フェノール（F）及び熱可塑性樹脂

（G）と、必要に応じて添加される他の成分とを混合することにより行うことができる。混合方法としては、これらを均一に混合できる手段であれば特に限定されず、例えば、上述した難燃性樹脂組成物と同様の方法を適用することができる。

【0061】本発明のエポキシ樹脂組成物はまた、粉粒体混合物や熔融混合物であってもよい。本発明のエポキシ樹脂組成物を用いて成形品を形成する方法としては特に限定されず、例えば、難燃性樹脂組成物と同様の方法を適用することができる。また、エポキシ樹脂組成物に繊維補強材等を混合してペースト状の組成物とし、この組成物から所定の形状やパターンを形成し、加熱硬化させる方法、エポキシ樹脂組成物を繊維補強材に含浸させてプリプレグとし、加熱プレスする方法等も好適に適用することができる。

【0062】本発明のエポキシ樹脂組成物の成形条件としては特に限定されず、例えば、成形温度を、80℃以上とすることが好ましく、また、300℃以下とすることが好ましい。より好ましくは、120℃以上であり、また、250℃以下である。

【0063】本発明のエポキシ樹脂組成物は、環境や人体への影響を解消することができる上に、難燃性が高

く、また、相溶性が高いものであり、エラストマー成分を全く用いることなく強靱化することができ、かつ耐熱性、機械物性、電気的特性に優れたものとなるものであり、例えば、プリント配線基板等を形成する電気絶縁材料等として好適に用いることができるものである。本発明のエポキシ樹脂組成物を用いてなるプリント配線基板は、本発明の好ましい実施形態の1つである。

【0064】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は、「重量部」を意味するものとする。

【0065】合成例1

ガスインレット、ディーンスターク・トラップ、温度計、攪拌装置を備え付けた4つ口フラスコ中に以下の化合物を仕込んだ。

ベンゾグアナミン 65. 52 g

37%ホルムアルデヒド 56. 81 g

フェノール 329. 39 g

メタノール 25 ml

p-ジアセチロキシメチルベンゼン 77. 78 g

シュウ酸で系内の混合物のpHが5以下になるように調節した後、窒素ガス流通下で120℃まで攪拌しながら昇温した。3時間かけて、生成水12. 6 mlとメタノールをディーンスターク・トラップで捕集した。更に強酸性イオン交換樹脂Amberlyst 15 Dry（商品名、Room&Haas社製）7. 3 gを系内に投入し、窒素ガス流通下で150℃まで攪拌しながら昇温し、6時間かけて、生成した酢酸9 gをディーンスターク・トラップで捕集した。室温まで冷却後、反応器内の混合物からろ過によりイオン交換樹脂を取り除き、エバポレータを用いて生成物からフェノールを除去した。210 gの赤褐色の常温で固体の多価フェノールAが得られた。熱軟化温度は62℃、数平均分子量は330だった。

【0066】合成例2

ガスインレット、ディーンスターク・トラップ、温度計、攪拌装置を備え付けた4つ口フラスコ中に以下の化合物を仕込んだ。

メラミン 15. 76 g

37%ホルムアルデヒド 20. 29 g

フェノール 47. 1 g

メタノール 33 ml

1, 4-ジヒドロキシメチルベンゼン 17. 27 g

トリエチルアミンで系内の混合物のpHが8以上になるように調節した後、窒素ガス流通下で80℃まで攪拌しながら昇温した。更に強酸性イオン交換樹脂Amberlyst 15 Dry（商品名、Room&Haas社製）2. 3 gを系内に投入し、窒素ガス流通下で150℃まで攪拌しながら昇温し、8時間かけて、水20 gを

ディーンスタークトラップで捕集した。室温まで冷却後、反応器内の混合物からろ過によりイオン交換樹脂を取り除き、エバポレータを用いて生成物からフェノールを除去した。65gの赤褐色の常温で固体の多価フェノールBが得られた。熱軟化温度は121℃、数平均分子量は540だった。

【0067】合成例3

ガスインレット、ディーンスターク・トラップ、温度計、攪拌装置を備え付けた4つ口フラスコ中に以下の化合物を仕込んだ。

ベンゾグアナミン 14.04g

37%ホルムアルデヒド 12.17g

フェノール 28.23g

メタノール 25ml

1, 1'-ジアセチロキシメチルビフェニル 22.37g トリエチルアミンで系内の混合物のpHが8以上になるように調節した後、窒素ガス流通下で120℃まで攪拌しながら昇温した。3時間かけて、生成水10.4mlとメタノールをディーンスタークトラップで捕集した。更に強酸性イオン交換樹脂Amberlyst 15

Dry (商品名、Room&Haas社製) 1.5gを系内に投入し、窒素ガス流通下で150℃まで攪拌しながら昇温し、6時間かけて、生成した酢酸9gをディーンスタークトラップで捕集した。室温まで冷却後、反応器内の混合物からろ過によりイオン交換樹脂を取り除き、エバポレータを用いて生成物からフェノールを除去した。50gの赤褐色の常温で固体の多価フェノールCが得られた。熱軟化温度は125℃、数平均分子量は720だった。

【0068】合成例4

ガスインレット、ディーンスターク・トラップ、温度計、攪拌装置を備え付けた4つ口フラスコ中に以下の化合物を仕込んだ。

ベンゾグアナミン 14.04g

37%ホルムアルデヒド 12.17g

フェノール 28.23g

メタノール 25ml

2, 6-ジアセチロキシメチルナフタレン 20.42g

トリエチルアミンで系内の混合物のpHが8以上になるように調節した後、窒素ガス流通下で120℃まで攪拌しながら昇温した。3時間かけて、生成水10.4mlとメタノールをディーンスタークトラップで捕集した。更に強酸性イオン交換樹脂Amberlyst 15 Dry (商品名、Room&Haas社製) 1.5gを系内に投入し、窒素ガス流通下で150℃まで攪拌しながら昇温し、6時間かけて、生成した酢酸9gをディーンスタークトラップで捕集した。室温まで冷却後、反応器内の混合物からろ過によりイオン交換樹脂を取り除き、エバポレータを用いて生成物からフェノールを除去し

た。50gの赤褐色の常温で固体の多価フェノールDが得られた。熱軟化温度は130℃、数平均分子量は680だった。

【0069】合成例5

ガスインレット、ディーンスターク・トラップ、温度計、攪拌装置を備え付けた4つ口フラスコ中に以下の化合物を仕込んだ。

フェノール 47.06g

p-ジアセチロキシメチルベンゼン 55.56g

10 強酸性イオン交換樹脂Amberlyst 15 Dry (商品名、Room&Haas社製) 2.2g

窒素ガス流通下で150℃まで攪拌しながら昇温し、6時間かけて、生成した酢酸30gをディーンスタークトラップで捕集した。室温まで冷却後、反応器内の混合物からろ過によりイオン交換樹脂を取り除き、エバポレータを用いて生成物からフェノールを除去した。65gの赤褐色の常温で固体の多価フェノールEが得られた。熱軟化温度は72℃、数平均分子量は515だった。

【0070】合成例6

20 ガスインレット、ディーンスターク・トラップ、温度計、攪拌装置を備え付けた4つ口フラスコ中に以下の化合物を仕込んだ。

エチレングリコール 35.64g

トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート 86.86g

テレフタル酸 53.99g

4, 4'-オキシジアニリン 65.07g

無水トリメリット酸 124.89g

30 窒素ガス流通下で100℃まで昇温して仕込み原料に流動性が出てきたところで攪拌を開始し、230℃まで昇温し、24時間かけて、生成した水35gをディーンスタークトラップで捕集した。生成物をメタノール/ヘキサン混合液で洗浄することでポリエステルイミド樹脂(熱可塑性樹脂A)を得た。収量は300gで、熱可塑性樹脂Aは極限粘度が1.88g/dL(DMSO中、濃度0.2g/dL)で、ガラス転位温度が143℃だった。

【0071】合成例7

40 ガスインレット、ディーンスターク・トラップ、温度計、攪拌装置を備え付けた4つ口フラスコ中に以下の化合物を仕込んだ。

ジメチルテレフタレート 194.2g

1, 4-ブタンジオール 180.3g

ジブチルスズオキシド 0.12g

50 常圧、窒素ガス流通下で200℃まで攪拌しながら昇温した。6時間かけて、メタノール60gをディーンスターク・トラップで捕集した。更にディーンスターク・トラップをコールドトラップに交換して150Paの減圧下で260℃まで攪拌しながら昇温した。4時間かけて、1, 4-ブタンジオール85gをコールドトラッ

ブに捕集した。生成物をメタノール／ヘキサン混合液で洗淨することでポリブチレンテレフタレート樹脂（熱可塑性樹脂B）を得た。収量は230gで、熱可塑性樹脂Bは極限粘度が0.53g/dL（DMSO中、濃度0.2g/dL）で、融点が225℃、HDTは65℃だった。

【0072】合成例8

ガスインレット、ディーン・スターク・トラップ、温度計、攪拌装置を備え付けた4つ口フラスコ中に以下の化合物を仕込んだ。

ビスフェノールA 228.3g

トリホスゲン 98.9g

塩化メチレン 500mL

常圧、窒素ガス流通下で40℃で攪拌しながら、6時間かけて、水酸化ナトリウム40.0gを12分割で投入した。4時間後、室温まで冷却した後、吸引濾過により固形分を除去し、更に水洗した。得られた精製液をヘキサン中に滴下し、濾過により回収してポリカーボネート樹脂（熱可塑性樹脂C）を得た。収量は242gで、熱可塑性樹脂Cは極限粘度が0.68g/dL（DMSO中、濃度0.2g/dL）で、ガラス転位点が147℃だった。

【0073】合成例9

ガスインレット、ディーン・スターク・トラップ、温度計、攪拌装置を備え付けた4つ口フラスコ中に以下の化合物を仕込んだ。

2,6-キシレノール 244.3g

塩化銅（I） 0.27g

N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン 0.45g

トルエン 500mL

常圧、65℃まで攪拌しながら昇温した後、50ml/分の速度で酸素ガスのバブリングを開始した。12時間後、生成液を得られた精製液をヘキサン中に滴下し、濾過により回収してポリフェニレンエーテル樹脂（熱可塑性樹脂D）を得た。収量は220gで、熱可塑性樹脂Dは極限粘度が2.51g/dL（DMSO中、濃度0.2g/dL）でガラス転位点210℃だった。

【0074】熱可塑性樹脂E、エポキシ樹脂A～Cとして以下に記すものを用いた。

熱可塑性樹脂E：ABS樹脂「GR-GT-14」（電気化学工業社製）

エポキシ樹脂A：ビスフェノールF型エポキシ樹脂「エポトート YDF-170」（東都化成社製）

エポキシ樹脂B：クレゾールノボラック型エポキシ樹脂「スミエポキシESC N195X」（住友化学社製）

エポキシ樹脂C：ビフェニル型エポキシ樹脂「エピコートYX-4000」（ジャパンエポキシレジン社製）

【0075】実施例1～14、比較例1～6については、多価フェノールA～E、熱可塑性樹脂A～E及びエポキシ樹脂A～Cを、表1～2に記載の各配合割合でヘンシェルミキサーにて混合後、15mmφ、L/D=40の二軸押出機（テクノベル社製、KZW15-40MG）を使用し、220～270℃で熔融混練押し出しし、ペレタイザーによりペレット化した。更に射出成形機を用いてテストピースを作製した。

【0076】実施例15～23、比較例7～8については、多価フェノールA～E、熱可塑性A～E及びエポキシ樹脂A～Cを表3に記載の配合比で混合した後、混合物100部に対して2部のトリフェニルホスフィンを添加後、3本ロールを用いて110℃で混練し、9.8×10²kPa、180℃、1時間でプレス成形を行った。

【0077】難燃性はUL-94に準じた手法により、酸素指数は酸素指数測定試験機（東洋精機製作所社製）によりそれぞれ調べた。また、実施例15～23、比較例7～8については、破壊靱性値を下記の方法により求めた。結果を表1～3に示す。

【0078】〔破壊靱性値〕図1に示すサイズの硬化物のサンプルを作製し、中央の切り欠き部先端に剃刀でスターククラックを入れた。切り欠き部の長さは2mm、幅は1mm、スターククラックの長さは2mmであり、よってaは4mmである。このサンプルに対し、10mm/minの速度でサンプル中央部に下向きに荷重（Load P）をかけたときの荷重（Load）－時間（Time）カーブ（図2）を求め、破壊時の荷重（Pc）、クラックの長さ（a）等から下記式により破壊靱性値（MPa・m^{1/2}）を算出した。

【0079】

$$\text{破壊靱性値 (Kic)} = \frac{3 P_c \cdot S}{2 B W^2} \times \sqrt{a} \times f(x) \quad (\text{MPa} \sqrt{\text{m}}) \quad \text{【式1】}$$

ただし、f(x)は次式で表される形状因子であり、 $x = \frac{a}{W}$ である。

$$f(x) = 1.93 - 3.07x + 14.53x^2 - 25.11x^3 + 25.80x^4$$

【0080】

【表1】

25

26

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
多価フェノールA	10	—	—	—	10	10	—	10	—	—
多価フェノールB	—	12	—	—	—	—	—	—	10	—
多価フェノールC	—	—	15	—	—	—	—	—	—	10
多価フェノールD	—	—	—	13	—	—	—	—	—	—
多価フェノールE	—	—	—	—	—	—	8	—	—	—
エポキシ樹脂A	10	10	10	10	—	—	10	—	—	—
エポキシ樹脂B	—	—	—	—	11	—	—	—	—	—
エポキシ樹脂C	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—
熱可塑性樹脂A	80	78	75	77	79	80	82	90	90	90
熱可塑性樹脂B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
熱可塑性樹脂C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
熱可塑性樹脂D	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
熱可塑性樹脂E	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
T _g /℃	158	163	161	161	170	170	157	129	131	128
HDT/℃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
酸素指数	31	30	31	31	31	31	24	29	29	29
難燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	HB	V-0	V-0	V-0

【0081】

【表2】

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	比較例5	比較例6
多価フェノールA	18	—	15	—	—	—	20	—	—	—
多価フェノールB	—	20	—	—	10	—	—	—	—	—
多価フェノールC	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
多価フェノールD	—	—	—	18	—	12	—	25	—	25
多価フェノールE	—	—	—	—	—	—	—	—	25	—
エポキシ樹脂A	—	—	—	15	—	—	—	—	—	—
エポキシ樹脂B	20	20	—	—	—	9	—	25	25	—
エポキシ樹脂C	—	—	15	—	10	—	20	—	—	—
熱可塑性樹脂A	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
熱可塑性樹脂B	62	60	—	—	—	—	—	35	35	—
熱可塑性樹脂C	—	—	70	67	—	—	40	—	—	75
熱可塑性樹脂D	—	—	—	—	80	78	—	—	—	—
熱可塑性樹脂E	—	—	—	—	—	—	20	15	15	—
T _g /℃	—	—	158	165	225	232	—	—	—	121
HDT/℃	85	83	—	—	—	—	115	103	105	—
酸素指数	29	28	30	32	32	32	32	29	25	29
難燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	HB	V-0

【0082】

【表3】

	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	比較例7	比較例8
多価フェノールA	40	—	—	—	—	40	—	—	—	—
多価フェノールB	—	43	—	—	—	—	43	—	65	—
多価フェノールC	—	—	48	—	—	—	—	—	—	—
多価フェノールD	—	—	—	45	—	—	—	45	—	45
多価フェノールE	—	—	—	—	36	—	—	—	—	—
エポキシ樹脂A	40	36	—	—	44	40	36	—	45	—
エポキシ樹脂B	—	—	30	—	—	—	—	—	—	—
エポキシ樹脂C	—	—	—	35	—	—	—	35	—	35
熱可塑性樹脂A	20	21	20	20	20	—	—	—	—	—
熱可塑性樹脂B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
熱可塑性樹脂C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
熱可塑性樹脂D	—	—	—	—	—	20	20	20	—	—
熱可塑性樹脂E	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
T _g /°C	134	136	140	138	135	155	158	162	115	121
T _m /°C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
K _{ic} /MPa・m ^{1/2}	5.8	5.6	5.1	6.8	6.8	6.7	6.8	7.2	1.6	1.8
酸素指数	32	32	32	32	26	32	32	32	32	32
難燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

【0083】表1～3について、説明する。HDTとは、JIS K7207に準拠して測定した熱変形温度である。K_{ic}とは、破壊靱性値（単位：MPa・m^{1/2}）である。

【0084】

【発明の効果】本発明の難燃性樹脂組成物は、上述の構成よりなるため、環境や人体への影響を解消することができる上に、機械物性、成形性、熱的特性に優れ、しかも難燃性に優れた硬化物を与えることができるものであり、家電、IT機器のケーシング、車のエンジンカバーや内装材等の成形材料等として好適に用いることができるものである。また、本発明のエポキシ樹脂組成物は、

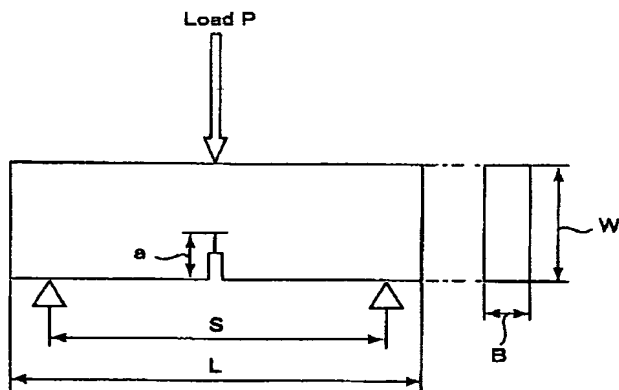
20 上述の構成よりなるため、環境や人体への影響を解消することができる上に、相溶性が高く、また、エラストマー成分を全く用いることなく強靱化され、かつ耐熱性、機械物性、成形性、電気特性に優れた硬化物を与えることができるため、プリント配線基板等を形成する電気絶縁材料等として好適に用いることができるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】破壊靱性値を測定するための硬化試験片を示す断面図である。

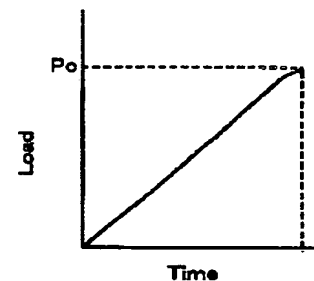
30 【図2】破壊靱性値を測定したときの荷重－時間カーブである。

【図1】



L=44mm W=10mm
S=40mm B=4mm
a=4mm

【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ド (参考)
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	C
H 0 1 L 23/29		H 0 1 L 23/30	R
23/31			

F タ-ム (参考) 4J002 BB01W BC03W BG03W CB00W
 CC03X CC18X CD04Y CD05Y
 CD06Y CF03W CG01W CH07W
 CH09W CJ00W CK02W CL00W
 CM04W CN01W CN03W DE096
 DJ016 FD12X FD136 GJ01
 GQ00 GQ01
 4J036 AA01 AB01 AB07 AD08 AD20
 AE05 AG06 AG07 AJ01 AJ05
 AJ08 AJ18 DB06 DC45 FA03
 FB02 FB03 FB10 FB11 FB12
 FB13 FB14 JA01 JA06 JA07
 JA08 JA15
 4M109 AA01 CA21 EA12 EB07